

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067957

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/02
C09C 1/56
C09D 11/00
C09D 11/16
C09D 11/16

(21)Application number : 08-226559

(71)Applicant : ORIENT CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.08.1996

(72)Inventor : ITOU SOUKO
OKAMURA AIKO
NAGASAWA TOSHIYUKI

(54) WATER-BASED PIGMENT INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in delivery stability and delivery responsiveness and also in print denseness when used for ink jet printing, by incorporating an aqueous medium with specific oxidized carbon black and a basic dye.

SOLUTION: This pigment ink composition is obtained by incorporating an aqueous medium with (A) oxidized carbon black (pref. 150nm in with a hypohalous acid and/or salt thereof (pref. sodium hypochlorite) and (B) a basic dye (pref. a triarylmethane dy). The component A is preferably prepared by the following process: acidic carbon black as raw material is finely dispersed in water and then oxidized with a hypohalous acid and/or a salt thereof followed by purification and concentration of the product so as to obtain an aqueous dispersion 10-30wt.% in pigment concentration. It is preferable that the weight proportions of the components A and B to the overall weight of the objective ink are 2-20wt.% and 0.03-5wt.%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67957

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C09D 11/02	PTF		C09D 11/02	PTF
C09C 1/56	PBH		C09C 1/56	PBH
C09D 11/00	PSZ		C09D 11/00	PSZ
11/16	PTZ		11/16	PTZ
	PUC			PUC

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全10頁)

(21)出願番号	特願平8-226559	(71)出願人	000103895 オリエント化学工業株式会社 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号
(22)出願日	平成8年(1996)8月28日	(72)発明者	伊東 草子 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ ント化学工業株式会社研究所内
		(72)発明者	岡村 愛子 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ ント化学工業株式会社研究所内
		(72)発明者	長澤 俊之 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ ント化学工業株式会社研究所内
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)

(54)【発明の名称】 水性顔料インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 記録液に振動や熱エネルギーを与えて液滴を発生させて記録するインクジェット記録に用いた場合に吐出安定性及び吐出応答性に優れ、そして筆記具等の文具用品に用いた場合にも細いペン先からスムーズに筆記でき、更に耐水性、耐光性が良好で、印字濃度が高く、鮮明で良好な色相の記録画像が得られる水性顔料インキ組成物を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、水性液媒体中に、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて湿式酸化して得られる酸化カーボンブラックと、塩基性染料を含む水性顔料インキ組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性液媒体中に、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて湿式酸化して得られる酸化カーボンブラックと、塩基性染料とを含む水性顔料インキ組成物。

【請求項2】 前記酸化カーボンブラックが、水中に微分散されたカーボンブラックを次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて湿式酸化したものである請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項3】 前記酸化カーボンブラックの表面に存在する酸性基の少なくとも一部が、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン及びアルカリ金属の水酸化物から成る群から選択される少なくとも一種の塩基性化合物で中和されている請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項4】 前記酸化カーボンブラック中の酸素含有量が3%以上である請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項5】 前記酸化カーボンブラックの平均粒径が300nm以下である請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項6】 前記酸化カーボンブラックの含有量が水性顔料インキ全量に対して、0.1~50重量%である請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項7】 前記塩基性染料の含有量が水性顔料インキ全量に対して、0.01~20重量%である請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性顔料インキ組成物に関し、特に着色剤としてカーボンブラックと塩基性染料とを含有する水性顔料インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来筆記具やインクジェットプリンター用の記録液として、黒色染料を含有する水性染料インキが主に用いられてきた。近年に至り、記録画像の耐光性や耐水性を重視したカーボンブラックのような黒色顔料を用いた水性顔料インキが注目されている。

【0003】この種の顔料インキには、着色剤用（カラー用）として市販されている種々の銘柄のカーボンブラックが用いられている。酸性カーボンブラックは、その表面にカルボキシル基のような酸性基が存在すると考えられている。これらは一般にオゾン、硝酸、過酸化水素、及び窒素酸化物のような常套の酸化剤を使用する気相または液相酸化法、あるいはプラズマ処理等の表面改質法によって、例えばファーンズブラックのようなカラー用のカーボンブラックを適度に酸化することによって得られる。

【0004】このような従来の酸性カーボンブラックは、ある程度の親水性を示すが、水性媒体に対する親和

性及び分散安定性が不十分であり、単独では水に分散し難い。そこで、これらを水性顔料インキの着色剤として用いる場合には、水溶性の各種合成高分子（例えば、水溶性アクリル樹脂等）及びノニオン系、カチオン系及びアニオン系界面活性剤のようないわゆる顔料分散剤の存在下で分散機を使用して水性媒体中に分散、安定化させる方法が試みられている。

【0005】一般に、インクジェット記録用インキ及び水性ボールペンインキ等のインキに於いては、インク吐出ノズル及びボールペンチップ等のインキ吐出口で目詰まりを起さない、吐出安定性及び保存安定性が良い、印字濃度が高い、印字ムラやにじみが発生しない、印字画像の耐水性が優れている等の諸特性を備えることが必要である。

【0006】しかしながら、水性顔料インキに顔料分散剤を含有させる場合には、顔料分散剤を形成する樹脂がオリフィス等に付着した後、再溶解または再分散されないで、目詰まり及び液滴の不吐出等が生じ易い。また、顔料分散剤を含む水性顔料インキは粘調なので、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗をおこし、吐出が不安定になりスムーズな記録が困難となる。更に、従来の水性顔料インキでは、染料インキに比べて印字ムラが生じ易く、印字に濃淡が発生し易い。

【0007】これらの欠点を解決するため、本発明者らは、特願平8-98436号等において、顔料分散剤を含まない水性顔料インキ組成物を開示した。ここに記載の水性顔料インキ組成物では、着色剤として用いるカーボンブラックの水分散性が著しく改良されており、樹脂成分を顔料分散剤として含有させる必要はない。しかし、上記水性顔料インキ組成物では、カーボンブラックは、平均粒径300nm以下という微細な粒子に微分散された状態で水性顔料インキ組成物中に存在する。

【0008】カーボンブラックは一般に平均粒子径が小さくなるほど赤味になり、カーボンブラックの濃度を増やしてもほとんど印字濃度は向上しない等の問題がある。このため、カーボンブラックを微分散状態で含有する上記水性顔料インキにおいても、良好な記録画像濃度及び色相を得るために、適度に着色剤の色相を調整することが要望される。

【0009】例えば、特開平2-276872号公報にはカーボンブラックと特定のトリシアゾ直接染料とを含む記録液、特開平2-276875号公報にはカーボンブラックと特定のジシアゾ酸性染料とを含む記録液、特開平7-268258号公報にはカーボンブラックと非水溶性フクロシアニン系色素とを含むインクジェット用記録液等が記載されている。

【0010】しかしながら、このような水性顔料インキには、市販のカーボンブラックを使用しているため、分散安定性及び再分散性に問題があり、オリフィス等で、

再溶解または再分散されないで、目詰まり及び液滴の不吐出等が生じ易い。また、カーボンブラックに比べ、酸性染料や直接染料は耐水性や耐光性が不良で、酸性染料や直接染料がにじみまたは変退色して、印字画像の印字ムラが生じ易く、長期間には印字に濃淡が発生してしまう等の問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、記録液に振動や熱エネルギーを与えて液滴を発生させて記録するインクジェット記録に用いた場合に吐出安定性及び吐出応答性に優れ、そして筆記具等の文具用品に用いた場合にも細いペン先からスムーズに筆記でき、更に、印字濃度が高く、鮮明で良好な色相の記録画像が得られる水性顔料インキ組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性液媒体中に、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて湿式酸化して得られる酸化カーボンブラックと、塩基性染料とを含む水性顔料インキ組成物を提供するものであり、そのことによって上記目的が達成される。

【0013】また、本発明の水性液媒体と酸化カーボンブラックと塩基性染料とを含有する水性顔料インキ組成物においては、酸化カーボンブラックは (a) カーボンブラックを水中に微分散する工程と、 (b) 次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて酸化する工程と、

(c) 前記工程 (a) 及び (b) の後、精製及び濃縮し、顔料濃度10~30重量%の水分散体を得る工程とを、包含する方法により製造されたものであることが好ましい。

【0014】あるいは、前記工程 (a) 及び (b) の後、カーボンブラックの表面に存在する酸性基の一部を塩基性化合物で中和する工程を更に包含する方法により製造されたものであることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の水性顔料インキに含まれる酸化カーボンブラックは、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて湿式酸化して得られる。酸化カーボンブラックの原料となるカーボンブラックは、一般に天然ガスや液状炭化水素（重油やタール等）を熱分解または不完全燃焼させて得られる炭素粉末である。これらは、製造方法によりチャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等に分類され市販されている。

【0016】原料として用いるカーボンブラックの種類は特に限定されない。上述の酸性カーボンブラック、中性カーボンブラック、塩基性カーボンブラックのいずれでも使用できる。

【0017】原料として用いるカーボンブラックの具体

例には、#10B、#20B、#25、#25B、#30、#33、#40、#44、#44B、#45、#45L、#50、#55、#95、#260、#900、#970、#1000、#2200B、#2300、#2350、#2400B、#2650、#2700、#4000B、CF9、MA7、MA8、MA11、MA77、MA100、MA100R、MA100S、MA220、MA230、MA600及びMCF88等（以上、三菱化学社製の商品名）；モナーク120、モナーク700、モナーク800、モナーク880、モナーク1000、モナーク1100、モナーク1300、モナーク1400、モーガルL、リーガル99R、リーガル250R、リーガル300R、リーガル350R、リーガル400R、リーガル500R及びリーガル660R等（以上、キャボット社製の商品名）；プリンテックスA、プリンテックスG、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス30、プリンテックス35、プリンテックス55、プリンテックス60、プリンテックス95、プリンテックス140U、プリンテックス140V、プリンテックス200、プリンテックス300、スペシャルブラック4、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック5、スペシャルブラック6、スペシャルブラック100、スペシャルブラック250、スペシャルブラック350、スペシャルブラック550、カラーブラックFW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160及びカラーブラックS170等（以上、テグサ社製の商品名）；ラーベン40、ラーベン50、ラーベン150、ラーベン410、ラーベン430、ラーベン500、ラーベン780ULTRA、ラーベン850、ラーベン1000、ラーベン1035、ラーベン1040、ラーベン1060ULTRA、ラーベン1080ULTRA、ラーベン1200、ラーベン1250、ラーベン1255、ラーベン1500、ラーベン2000、ラーベン3500、ラーベン5250、ラーベン5750及びラーベン7000（以上、コロムビアカーボン社製の商品名）等が挙げられる。

【0018】酸性カーボンブラックは、粒子の表面上にカルボキシル基や水酸基等の酸性基を有するので原料として用いるのに好ましい。酸性カーボンブラックは、一般にpH6以下、特に4以下を有する。

【0019】酸性カーボンブラックとしては、具体的にはMA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA100S、MA220、MA230、#970、#2200B、#2400B等（以上、三菱化学社製の商品名）；カラーブラックFW200、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、スペシャルブラック4、スペシャルブラック5、スペシャルブラック6、スペシャルブラック10

0、スペシャルブラック250、スペシャルブラック350、スペシャルブラック550、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックスU、プリンテックス140U等（以上、テグサ社製の商品名）；モナーク1000、モナーク1300、モナーク1400、モーガルL、リーガル400R等（以上、キャボット社製の商品名）；ラーベン1035、ラーベン1040、ラーベン1060ULTRA、ラーベン1080ULTRA、ラーベン1220、ラーベン1225、ラーベン1255、ラーベン3500、ラーベン5250、ラーベン5750、ラーベン7000等（以上、コロムビアカーボン社製の商品名）等が市販されている。

【0020】中性または塩基性カーボンブラックとしては、具体的には、#25、#25B、#33、#40、#44B、#45、#45L、#10B、#4000B、#2300、#2400、#900（以上、三菱化学社製の商品名）；プリンテックス30、プリンテックス35、プリンテックス60、プリンテックス95、プリンテックス200、プリンテックス300、プリンテックスA、プリンテックスL等（以上、テグサ社製の商品名）；モナーク120、モナーク280、モナーク460、モナーク800、モナーク880、モナーク900、モナーク1100、リーガル300R、リーガル350R、リーガル500R、リーガル660R等（以上、キャボット社製の商品名）；ラーベン40、ラーベン50、ラーベン150、ラーベン410、ラーベン430、ラーベン500、ラーベン780ULTRA、ラーベン850、ラーベン1000、ラーベン1200、ラーベン1500、コンダクテックスSC、モラッコLS、モラッコH等（以上、コロムビアカーボン社製の商品名）で市販されている。

【0021】このようなカーボンブラックを次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて水中で湿式酸化する。次亜ハロゲン酸及び/またはその塩の具体例には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウム等が挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性の点から特に好ましい。

【0022】酸化反応は、カーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩（例えば次亜塩素酸ナトリウム）とを適量の水中に仕込み、5時間以上、好ましくは約10～15時間、50℃以上、好ましくは95～105℃で攪拌することにより行う。その際カーボンブラックは微分散された状態で酸化されることが好ましい。また次亜ハロゲン酸塩の使用量はその種類により異なるが、一般に、カーボンブラックの重量を基準にして、100%換算で1.5～150重量%、好ましくは4～75重量%である。

【0023】本明細書において「微分散」とは、少なくともカーボンブラックの2次粒子を水中で微砕して、1次粒子もしくはこれに近い程度まで微細化することをいう。微分散されたカーボンブラックの平均粒径は、一般

に300nm以下、好ましくは150nm以下、更に好ましくは100nm以下である。

【0024】一般に、微分散はミル媒体及び粉碎装置を用いて水性媒体中3～10時間湿式粉碎する操作により行う。ミル媒体としては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、磁性ビーズ、ステンレス製ビーズ等を用いる。粉碎装置にはボールミル、アトライター、インペラーミル、コロイダルミル、サンドミル（例えば、ビーズミル、サンドグライダー、スーパーミル、アジテーターミル、ダイノミル（商品名））等が挙げられる。しかしながら、原料として用いるカーボンブラックの種類によっては水溶液中でホモジナイザー（ホモミキサー）等を用いて高速攪拌するだけで微分散される場合もある。また微分散は必ずしも酸化の前に行われる必要はなく、次亜ハロゲン酸塩等の水溶液中で攪拌もしくは粉碎を行うことにより、酸化と同時に微分散を行ってもよい。

【0025】本発明に用いる酸化カーボンブラックは原料カーボンブラックに比較して明らかに、酸素含有量は増加している。カルボキシル基や水酸基等の酸素含有官能基が増加している事には間違いがないと思われる。それらの酸素含有官能基を表面に多く有するため、カーボンブラック自体の親水性が向上していると考えられる。また、それと同時に表面積も大きくなり、表面はあたかも酸性染料のごとき化学的性質をもつことによって水分散性が良好になり、内部はカーボンブラックの特性を残して耐光性や耐熱性が従来のカーボンブラックと同等である。

【0026】本発明に用いられる酸化カーボンブラック中には約3重量%以上、好ましくは約5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上の酸素含有量を有する。酸素含有量は、本発明の方法により酸化された結果、処理前のカーボンブラックの酸素含有量に対して数倍～数十倍に増加する。

【0027】酸素含有量の測定は、「不活性ガスー赤外線吸収法」で行われる。この方法は、試料をヘリウム等の不活性ガス気流中で加熱し、酸素を一酸化炭素として抽出し、赤外線吸収法で測定する。

【0028】なお、本発明の水性顔料インキの特徴は、含まれる酸化カーボンブラックの酸素含有量のみにあるのではない。理由は明確でないが、本発明における酸化カーボンブラックは、酸素含有量が3～10重量%であっても、市販の酸性カーボンブラックに比べ良好で安定な水分散体を形成する。

【0029】一般にカーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩との反応では、カーボンブラック表面に存在する様々な官能基が酸化されて、カルボキシル基や水酸基が形成されると言われている。これらの極性基は活性水素を持ち、この活性水素の量は、例えばツァイゼル法により測定することができる。

【0030】本発明の水性顔料インキに用いる酸化カー

ボンブラックは高い表面活性水素含有量（ミリモル/g）を有することが好ましい。このような酸化カーボンブラックは特に良好な水分散性を示すからである。

【0031】本発明の水性顔料インキに含まれる酸化カーボンブラックの表面活性水素含有量は、特に限定的でないが、少なくとも約0.3ミリモル/g以上であることが好ましく、約1.0ミリモル/g以上であることがより好ましい。

【0032】一般に、高い表面活性水素含有量を有するカーボンブラックは、活性水素を有するカルボキシル基や水酸基を表面に多く有するためカーボンブラック自体の親水性が向上している。また、それと同時に表面積も大きくなり、あたかも酸性染料のごとき化学的性質をもつことによって水分散性が良好になると考えられる。

【0033】なお、本発明の水性顔料インキの特徴は、含まれる酸化カーボンブラックの表面活性水素含有量のみにあるのではない。すなわち、活性水素含有量が、約0.1～約1.0ミリモル/gのカーボンブラックが全て本発明の目的を達成する訳ではない。

【0034】次いで、酸化後の酸化カーボンブラックの分散体を（熱時）濾過して、得られたウエットケーキを水に再分散して後、メッシュの金網を用いてピーズと粗粒子を取り除く。あるいは、ピーズと粗粒子を取り除いた後、ウエットケーキを水洗し、副生塩を除去してもよい。あるいはピーズと粗粒子を取り除いたスラリーを大量の水で希釈して、そのまま膜精製と濃縮を行ってもよい。

【0035】必要に応じて、この酸化カーボンブラックのウエットケーキは水に再度分散し、鉱酸（例えば、塩酸や硫酸）を用いて酸処理することが好ましい。酸処理は、水分散体に塩酸を加えpH3以下に調整し、80℃以上で1～5時間加熱攪拌することが好ましい。酸処理は次工程でのアンモニア水や有機アミン化合物によるアンモニウム塩化（アミン塩化も含まれる）、またはアルカリ金属の水酸化物等によるアルカリ金属塩化、または本発明に用いる塩基性染料を吸着させるのに有利であるからである。その後、分散体を濾過、水洗して、再度得られたウエットケーキを水に分散する。

【0036】必要に応じて、酸化カーボンブラックの分散体を、次いで、塩基性化合物、好ましくはアンモニア、有機アミン化合物、アルカリ金属の水酸化物等で中和する。酸化カーボンブラックの表面には酸性基が存在するので、その少なくとも一部は塩基性化合物とイオン結合して、例えば、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アルカノールアンモニウム塩、アルキルアルカノールアンモニウム塩またはアルカリ金属塩を形成する。酸化カーボンブラックの分散体を前記の処理することにより、金属腐食を防ぎ、水性顔料インキの分散安定性を良好に調整し、ノズルの目詰まり防止、及び紙に記録した場合の耐水性が向上する。上記の塩基性化合物は

単独若しくは2種以上を組合せて使用できる。しかし、全ての酸性基をアンモニウム塩もしくはアミン塩とする必要はない。むしろ、インキ化する際に用いる塩基性染料がカーボンブラックの表面に吸着し得る状態にするため、一部を酸性基のままにしておく必要がある。

【0037】好ましいアルカリ金属の水酸化物には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等を例示できる。

【0038】また、好ましい有機アミン化合物には水溶性及び揮発性のアミン、例えば、アルキルアミン及びアルカノールアミン等が挙げられる。更に具体的には、炭素数1～3のアルキル基で置換されたアミン（例えばメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン等のアルキルアミン）；炭素数1～3のアルカノール基で置換されたアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン）；炭素数1～3のアルキル基及び炭素数1～3のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミン等が挙げられる。好ましくは炭素数1～3の揮発性アルキルアミンまたはアルカノールアミンである。

【0039】その後、塩基性化合物で中和された酸化カーボンブラックの分散体を逆浸透膜や限外濾過膜のような10nm以下の孔径を有する分離膜を用いて精製及び濃縮する。濃縮は一般にカーボンブラックの含有率が、水に対して10～30重量%程度の濃厚な顔料分散液になるように行う。得られた顔料分散液をそのまま水性顔料インキとしても使用し得るが、その際には、カーボンブラックの濃度を1～20重量%とするのが好ましい。また濃縮して顔料濃度50重量%程度の顔料分散体としてもよい。または、更に濃縮された顔料分散液を乾燥して粉末状顔料としてもよい。

【0040】その後これらを後述の水性媒体に分散し、塩基性染料を加えて、適当な濃度に調節することによって本発明の水性顔料インキが得られる。本発明の水性顔料インキ中で、酸化カーボンブラックの酸性基の少なくとも一部が、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩及びアルカリ金属と塩を形成しているほうが望ましい、酸化カーボンブラックがこれらの塩になっているほうが分散安定性が向上するからである。

【0041】本発明に係る酸化カーボンブラックは、一般には水性顔料インキ全量に対して、1～50重量%、好ましくは2～20重量%の範囲で含有されることが望ましい。カーボンブラックの含有量が1重量%未満では印字または筆記濃度が不十分となり、50重量%を越えるとカーボンブラックが凝集し易くなり長期保存中に沈澱が発生したり、吐出安定性が悪くなるからである。

【0042】本発明の水性顔料インキにおける酸化カーボンブラックの平均粒径は300nm以下、特に150nm以下であることが好ましい。酸化カーボンブラックの平均粒径

が300nmを上回ると顔料の沈降が起こり易くなるからである。

【0043】本発明の水性顔料インキ組成物には、塩基性染料を更に含有させる。水性顔料インキ組成物で記録した後の記録物の濃度及び色相を改良するためである。本明細書において塩基性染料とは、水性媒体中でアミノ基、アミノ基から誘導された形の広義なアミノ基及び複素環窒素などの分子内の窒素原子が、酸性化合物（例えば鉱酸：塩酸、硫酸、酢酸など）によって、4級化することによりカチオン性を示す構造を有する染料をいう。具体的には、ジ及びトリアリールメタン系染料；アジン系（ニグロシンを含む）、オキサジン系、チアジン系等のキノンイミン系染料；キサンテン系染料；トリアゾールアゾ系染料；チアゾールアゾ系染料；ベンゾチアゾールアゾ系染料；アゾ系染料；ポリメチン系、アゾメチン系、アザメチン系等のメチン系染料；アントラキノ系染料；フタロシアニン系染料等が例示できる。好ましくはジ及びトリアリールメタン系染料、キノンイミン系染料、アントラキノ系染料である。

【0044】また、本発明に用いる塩基性染料は染料自体または染料が4級化することにより、水溶性を有することが特に好ましい。

【0045】更に本発明に用いる具体的な黄色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックイエロー(Basic Yellow)-1、-2、-9、-11、-12、-13、-14、-15、-19、-21、-23、-24、-25、-28、-29、-32、-33、-34、-35、-36、-41、-51、-63、-73、-80等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0046】また市販されている黄色塩基性染料としては、Aizen Cathilon Yellow GPLH（保土谷化学社製の商品名）等が挙げられる。

【0047】橙色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックオレンジ(Basic Orange)-1、-2、-7、-14、-15、-21、-22、-23、-24、-25、-30、-32、-33、-34等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0048】赤色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックレッド(Basic Red)-1、-2、-3、-4、-8、-9、-12、-13、-14、-15、-16、-17、-18、-22、-23、-24、-25、-26、-27、-29、-30、-32、-34、-35、-36、-37、-38、-39、-40、-41、-42、-43、-46、-49、-50、-51、-52、-53等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0049】また市販されている赤色塩基性染料としては、Aizen Cathilon Red BPLH、Aizen Cathilon Red RH（以上、保土谷化学社製の商品名）、Diacryl Supra Brilliant Red 2G、Diacryl Supra Brilliant Red 3B、Di-

acryl Supra Red NRL（以上、三菱化学社製の商品名）、Sumiacryl Red B（住友化学社製の商品名）等が挙げられる。

【0050】紫色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックバイオレット(Basic Violet)-1、-2、-3、-4、-5、-6、-7、-8、-10、-11、-12、-13、-14、-15、-16、-18、-21、-23、-24、-25、-26、-27、-28、-29、-33、-39等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0051】青色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブルー(Basic Blue)-1、-2、-3、-5、-6、-7、-8、-9、-15、-18、-19、-20、-21、-22、-24、-25、-26、-28、-29、-33、-35、-37、-40、-41、-42、-44、-45、-46、-47、-49、-50、-53、-54、-58、-59、-60、-62、-63、-64、-65、-66、-67、-68、-69、-70、-71、-75、-77、-78、-79、-82、-83、-87、-88等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0052】また市販されている青色塩基性染料としては、Aizen Cathilon Turquoise Blue LH、Aizen Cathilon Brilliant Blue F3RLH（以上、保土谷化学社製の商品名）、Diacryl Supra Brilliant Blue 2B、Diacryl Supra Brilliant Blue RHL、Diacryl Supra Blue BL（以上、三菱化学社製の商品名）、Sumiacryl Navy BlueR（住友化学社製の商品名）等が挙げられる。

【0053】緑色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックグリーン(Blue Green)-1、-4、-6、-10等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0054】また市販されている緑色塩基性染料としては、Diacryl Supra Brilliant Green 2GL（三菱化学社製の商品名）等が挙げられる。

【0055】茶色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブラウン(Basic Brown)-1、-2、-4、-5、-7、-11、-12、-13、-15のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

【0056】また市販されている茶色塩基性染料としては、Janus Brown B（日本化学社製の商品名）、Aizen Cathilon Brown GH（保土谷化学社製の商品名）等が挙げられる。

【0057】黒色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブラック(Basic Black)-1、-2、-3、-7、-8等のCOLOR INDEXに記載されている染料或いはニグロシン系塩基性染料が挙げられる。

【0058】上記の塩基性染料を加えることによって、カーボンブラックの補色することができるため、印字物の濃度が高く鮮明で良好な色相の記録画像を得られる。

すなわち上記の塩基性染料を単独若しくは2種類以上加えることにより、水性顔料インキの色相及び印字濃度を適度に調整または制御をすることができる。

【0059】特に、微分散されたカーボンブラックは一般に赤味の黒色になり易く、水性顔料インキの色相の調整には紫色塩基性染料または青色塩基性染料を加えることが好ましい。色相を調整することによって、水性顔料インキ組成物で記録した記録物の濃度や印字濃度が向上する。

【0060】また、本発明の水溶性顔料インキでは、カーボンブラック表面にある酸性基の一部と塩基性染料とが塩を形成すると考えられる。そのことによって、この水性顔料インキ組成物で記録した記録物の耐水性が向上し、更に、水性顔料インキで記録する際、記録物ににじみが生じ難い。従って、インクジェット記録法においても微小な文字を鮮明に印字できる。

【0061】塩基性染料はインキ全量に対して、0.01～20重量%、好ましくは0.03～10重量%、更に0.03～5重量%が望まれる。0.01重量%以下ではカーボンブラックを補色することができず印字濃度が向上しない。また、20重量%以上ではカーボンブラックの凝集、沈降が起これてしまい、インクジェットプリンターの記録ヘッドのオリフィスやボールペンチップから十分な吐出が得られないからである。

【0062】本発明の水溶性顔料インキには、必要に応じて、水混和性有機溶媒を含有させてもよい。尚、水、水混和性有機溶媒及びこれらの混合物を本明細書では、水性媒体と称する。

【0063】水混和性有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール及びイソブチルアルコールのような炭素数1～4のアルキルアルコール；アセトン及びジアセトンアルコールのようなケトンまたはケトンアルコール；テトラヒドロフラン（THF）及びジオキサンのようなエーテル；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールのようなアルキレングリコール；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコール；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル及びトリエチレングリコールモノエチルエーテルのような多価アルコールの低級アルキルエーテル；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；及び2-ピロリドン、2-メチルピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドンのようなピロリドン等が挙げら

れる。これらの有機溶媒の使用量は特に限定されないが、一般には3～50重量%の範囲である。

【0064】本発明の水溶性顔料インキは十分に脱塩精製されているため、筆記具及びインクジェットプリンター等の腐食は生じない。更に、カーボンブラックの表面のカルボキシル基の大半もしくは一部が、酸化剤として用いる次亜ハロゲン酸塩由来のアルカリ金属塩となっているので、特にpHを調節または制御する必要はない。しかしながら、本発明の水溶性顔料インキに長期間にわたる良好な分散安定性を付与するためには通常の水溶性染料インキと同様に、微酸性～アルカリ性にpHを調節するのが好ましい。使用し得るpH調節剤としては、アンモニアもしくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムのようなアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。また、更にリン酸二水素カリウム-水酸化ナトリウム、ホウ酸一塩化カリウム、塩化アンモニウム-アンモニア水等を適宜加えることにより、pHが安定な緩衝溶液にすることは水性顔料インキの分散安定性に対し好ましい。

【0065】更に、本発明の水溶性顔料インキにはこの種のインキに通常使用される分散剤、粘度調整剤、防錆剤及び防錆剤のような添加剤を適宜選択して適量使用することもできる。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、着色剤として一般に市販されている（酸性）カーボンブラックに比べて酸化の程度が非常に高く、水分散性や長期間の分散安定性に優れたカーボンブラック含有する水性顔料インキが提供される。更に塩基性染料で補色し、塩基性染料の一部がカーボンブラックと塩を形成しているため、印字物の濃度が高く鮮明で良好な色相の記録画像を示し、耐水性や耐光性の優れた水性顔料インキが提供される。

【0067】本発明の水溶性顔料インキ組成物は、インクジェット方式による記録用や水性ボールペンの筆記用インキとして使用した場合にも、記録・筆記特性が良好でにじみが少なく、印字ムラのない高速度印字ができ、また、速記した場合も文字がかすれることはない。また特に顔料分散用樹脂等を加えないで、あるいは機械的な分散処理をしなくても長期間の分散安定性に優れ、カーボンブラックがインキ貯蔵部で沈降することはない。

【0068】更に、普通紙に記録された文字や図形の堅牢性（耐光性や耐水性）に優れ、再度水に浸漬してもカーボンブラックは流れ出すことはなく耐水性が良好であり、日光に暴露しても染料インキのように変退色することがなく耐光性に優れる。

【0069】また塩基性染料を加えることによって、カーボンブラックの補色することができ、更にカーボンブラックを高濃度で含有させるので印字物の濃度に優れ、水溶性黒色染料と同等もしくはそれ以上の光学濃度を示す。

【0070】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】実施例1

市販のpH3.5の酸性カーボンブラック（三菱化学社製 商品名#970）300gを水1000ミリリットルに良く混合し微分散した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450gを滴下して、100～105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙No.2（アドバンティック社製）で濾過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウェットケーキを水3000ミリリットルに再分散し、電導度0.2mSまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液（pH=6.5）を、顔料濃度10重量%に濃縮し、酸

化カーボンブラック顔料分散液を得た。

【0072】また、得られた顔料分散液を酸処理（塩酸水で酸性とし再度膜精製）、濃縮、乾燥及び微粉碎して、酸化カーボンブラックの粉末を得た。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量は8%であった。但し原料の酸性カーボンブラックの酸素含有量は2%を示した。

【0073】（酸化）カーボンブラックの酸素含有量（重量%）は、不活性ガス融解－赤外線吸収法（JIS Z 2613-1976法）に従い、表1に示す条件で測定した。

【0074】

【表1】

分析条件	
分析機器	HERAEUS CHN-0 RAP10全自動元素分析装置
試料分解炉温度	1140℃
分留管温度	1140℃
使用ガス	N ₂ /H ₂ =95%/5%の混合ガス
ガス流量	70ミリリットル/分
検出器	非分散型分光計(Binos)

【0075】上記で得られた顔料分散液50gに、エタノール10gと2-メチルピロリドン5gを加え、更に水35g、C.I.Basic Blue 7, 1gを加えて水性顔料インキを得た。このインキの粘度はE型粘度計（東京計器社製 商品名ELD）を用いて測定すると1.9cps/25℃であり、カーボンブラックの平均粒径は80nmであった。なお、酸化カーボンブラックの平均粒径は動的光散乱法方式粒度分析計（Leeds+Northrup社製 商品名MICROTRAC UPA）を用いて測定した。

【0076】次に、このインキをインクジェット記録装置（エプソン社製 商品名HG5130）にセットし、普通紙に印字したところ、用いたノズルが詰まることもなく速やかに印字することができ、更に数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。この印字物の光学濃度をマクベス濃度計（コルモーゲン社製 商品名TR-927）を用いて測定したところ、1.42であり印字濃度も高く良好であった。また、前記の印字物は乾燥後水に浸漬しても顔料、染料ともに流れることはなく、耐水性は良好であった。このインキを50℃で1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【0077】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を評価した。評価法及び基準を以下に示す。得られた結果を表2に示す。

【0078】(a)分散性試験

水性顔料インキを調製後、インキを3時間放置後凝集沈降していないかを調べた。

評価基準

○：顔料または染料が均一に分散して、凝集沈降が見られない。

×：顔料または染料の凝集沈降が見られる。

(b)耐水性試験

調整したインキをインクジェット記録装置（エプソン社製 商品名HG5130）にセットし、普通紙に印字した後、乾燥をした。その後、紙片を1分間水に浸漬し、印字した部分の浸漬前と浸漬後を比較検討した。

評価基準

○：印字部分から顔料または染料が流れ出すことがなく、変退色が起こらない。

△：印字部分からわずかに顔料または染料が流れ出たりまたはにじんだりすることにより、わずかに変退色が起こる。

×：印字部分から顔料または染料が流れ出たりまたはにじんだりすることにより、かなり変退色が起こる。

(c)にじみ試験

調整したインキをインクジェット記録装置（エプソン社製 商品名HG5130）にセットし、普通紙に印字した後、印字部分を10倍ルーペで観察し、評価した。

評価基準

○：印字画像ににじみが見られない。

△：印字画像にわずかににじみが見られる

×：印字画像にかなりにじみが見られる。

【0079】実施例2

市販のpH2.5の酸性カーボンブラック（キャボット社製 商品名モナーク1300）300gを水1000ミリリットルに良く混合した後に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450gを滴下して、100～105℃で8時間攪拌した。この液に更に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）100gを加え、

横型分散機で3時間分散した。得られたスラリーを水で10倍に希釈し塩酸水でpH2.0に調整して、電導度0.2mSまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液にアンモニア水溶液を加えてpH7.5に調整した後、顔料濃度20重量%に濃縮し、酸化カーボンブラック顔料分散液を得た。

【0080】また、酸処理後の顔料分散液を濃縮、乾燥及び微粉碎して、酸化カーボンブラックの粉末を得た。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量は20%であった。但し原料の酸性カーボンブラックの酸素含有量は12%を示した。

【0081】上記で得られた顔料分散液25gに、水60gとエタノール5g、2-メチルピロリドン5g、C.I.Basic Violet 1、0.5gを加え充分攪拌して水性顔料インキを得た。このインキの粘度は2.3cps/25°Cであり、平均粒径は120nmであった。次に、このインキを実施例2と同様にインクジェット記録装置にセットし印字したところ、用いたノズルが詰まることもなく速やかに印字することができ、更に数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。この印字物の光学濃度を測定したところ1.39であり、印字濃度も高かった。また、印字物は乾燥後水に浸漬しても顔料、染料ともに流れることはなく、耐水性は良好であった。このインキを50°Cで1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【0082】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0083】実施例3

実施例2と同様に顔料濃度20重量%の酸化カーボンブラック顔料分散液を得た。

【0084】実施例2のC.I.Basic Violet 1に代えて、C.I.Basic Blue 1を用い、その他は実施例2と同様に水性顔料インキを得た。このインキの粘度は1.8cps/25°Cであり、平均粒径は120nmであった。次に、このインキを実施例2と同様にインクジェット記録装置にセットし印字したところ、用いたノズルが詰まることもなく速やかに印字することができ、更に数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。この印字物の光学濃度を測定したところ1.40であり、印字濃度も高かった。また、印字物は乾燥後水に浸漬しても顔料、染料ともに流れることはなく、耐水性は良好であった。このインキを50°Cで1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【0085】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

す。

【0086】実施例4

実施例2の市販のpH2.5の酸性カーボンブラック（キャボット社製 商品名モナーク1300）300gに代えて、市販のpH=8.0の塩基性カーボンブラック（三菱化学社製 商品名#45）を用い、更にアンモニア水溶液に代えて、トリエタノールアミンを用いて、pH7.5に調整した、その他は実施例2と同様に顔料濃度20重量%の酸化カーボンブラック顔料分散液を得た。

【0087】また、酸処理後の顔料分散液を濃縮、乾燥及び微粉碎して、酸化カーボンブラックの粉末を得た。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量は8%であった。但し原料の塩基性カーボンブラックの酸素含有量は2%を示した。

【0088】実施例2のC.I.Basic Violet 1に代えて、C.I.Basic Blue 45を用い、その他は実施例2と同様に水性顔料インキを得た。このインキの粘度は2.0cps/25°Cであり、平均粒径は55nmであった。次に、このインキを実施例2と同様にインクジェット記録装置にセットし印字したところ、用いたノズルが詰まることもなく速やかに印字することができ、更に数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。この印字物の光学濃度を測定したところ1.39であり、印字濃度も高かった。また、印字物は乾燥後水に浸漬しても顔料、染料ともに流れることはなく、耐水性は良好であった。このインキを50°Cで1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【0089】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0090】実施例5

実施例2の市販のpH2.5の酸性カーボンブラック（キャボット社製 商品名モナーク1300）300gに代えて、市販のpH=8.0の塩基性カーボンブラック（三菱化学社製 商品名#44）を用い、更にアンモニア水溶液に代えて、トリエチルアミンを用いて、pH7.5に調整した、その他は実施例2と同様に顔料濃度20重量%の酸化カーボンブラック顔料分散液を得た。

【0091】また、酸処理後の顔料分散液を濃縮、乾燥及び微粉碎して、酸化カーボンブラックの粉末を得た。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量は7%であった。但し原料の塩基性カーボンブラックの酸素含有量は1%を示した。

【0092】実施例2のC.I.Basic Violet 1に代えて、C.I.Basic Violet 3を用い、実施例2と同様に水性顔料インキを得た。このインキの粘度は2.1cps/25°Cであり、平均粒径は100nmであった。次に、このインキを実施例2と同様にインクジェット記録装置にセットし

印字したところ、用いたノズルが詰まることもなく速やかに印字することができ、更に数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。この印字物の光学濃度を測定したところ1.42であり、印字濃度も高かった。また、印字物は乾燥後水に浸漬しても顔料、染料ともに流れることはなく、耐水性は良好であった。このインキを50℃で1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【0093】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0094】比較例1

実施例1で得られた顔料分散液50gに、エタノール10gと2-メチルピロリドン5g、水35gを加え、水性顔料インキを得た。このインキの粘度は1.9cps/25℃であり、カーボンブラックの平均粒径は80nmであった。次に、このインキを実施例1と同様にインクジェット記録装置にセットし印字したところ、用いたノズルが詰まることもなく速やかに印字することができた。しかし、この印字物の光学濃度を測定したところ1.30であり、印字濃度が低いという結果であった。

【0095】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0096】比較例2

実施例1で得られた顔料分散液50gに、エタノール5gと2-メチルピロリドン5g、C.I. Acid Blue 9, 1gと水を加え100gの水性顔料インキを得た。このインキの粘度は2cps/25℃であり、カーボンブラックの平均粒径は80nmであった。次に、このインキを実施例1と同様にインクジェット記録装置にセットし印字したところ、用いたノズルは詰まることもなく速やかに印字することができた。この印字物の光学濃度を測定したところ1.40であり、印濃度も高かった。しかし、この印字物を乾燥後水に浸漬してみたところ染料が流れてしまい、耐水性が悪かった。

【0097】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0098】比較例3

市販のpH=8.0の塩基性カーボンブラック（三菱化学社製 商品名#44）5gに、水75g、エタノール5g、2-メチルピロリドン5g、C.I. Basic Blue 7, 1gを加えて、攪拌したところ、カーボンブラックが凝集沈降してしまい、インキに調製することができなかった。

【0099】次いで、調製した水性顔料インキ組成物の分散性、これで記録した記録物の耐水性及びにじみの程度を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0100】

【表2】

	表2		
	分散性	耐水性	にじみ
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	○
実施例 4	○	○	○
実施例 5	○	○	○
比較例 1	○	△	△
比較例 2	○	×	×
比較例 3	×	○	○